

3  
descent

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-171325

(P2003-171325A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 7 C 37/11

C 0 7 C 37/11

4 H 0 0 6

39/15

39/15

4 H 0 3 9

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全6頁)

(21) 出願番号

特願2001-366246 (P2001-366246)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22) 出願日

平成13年11月30日 (2001.11.30)

(72) 発明者 山口 利隆

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 山本 盛夫

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

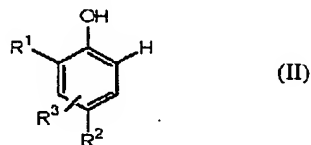
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体有機化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

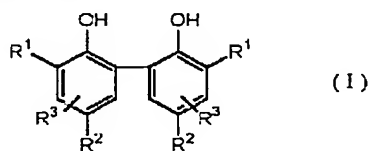
【課題】 酸化反応時に水性媒体の液面に浮遊しやすい  
ビフェノール類等を高収率で製造する。

【解決手段】 式 (II)



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は前記の意味である。〕で示  
されるビフェノール類を製造する方法であって、水性媒  
体の液面よりも下に過酸化水素を添加することを特徴と  
する製造方法。

〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素、フェニルで置換可能なアル  
キル、アルキルで置換可能なフェニル、アルキルで置換  
可能なシクロアルキルを、R<sup>3</sup>は水素又は無置換アルキ  
ルを表す。〕で示されるフェノール類を含有する水性媒  
体に過酸化水素を添加することにより、フェノール類  
(II) を酸化して、式 (I)



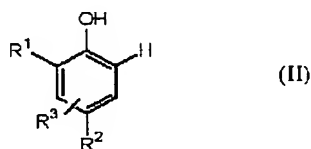
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】原料有機化合物を含有する水性媒体に過酸化水素を添加することにより、上記原料有機化合物を酸化して、固体有機化合物を製造する方法であって、水性媒体の液面よりも下に過酸化水素を添加することを特徴とする固体有機化合物の製造方法。

【請求項2】固体有機化合物が、水性媒体の液面に浮遊する化合物である請求項1に記載の方法。

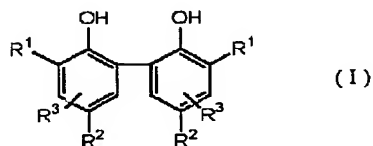
【請求項3】原料有機化合物が、下式（I I）

【化1】



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子、無置換のアルキル基、フェニルで置換されたアルキル基、無置換のフェニル基、アルキルで置換されたフェニル基、無置換のシクロアルキル基又はアルキルで置換されたシクロアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は無置換のアルキル基、フェニルで置換されたアルキル基、無置換のフェニル基、アルキルで置換されたフェニル基、無置換のシクロアルキル基又はアルキルで置換されたシクロアルキル基を表す。R<sup>3</sup>は水素原子又は無置換のアルキル基を表す。上記のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるフェニルで置換されたアルキル基におけるフェニルは、更にアルキル基で置換されていてもよい。〕で示されるフェノール類であり、固体有機化合物が、下式（I）

【化2】

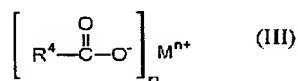


〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ前記の意味を表す。〕で示されるビフェノール類である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】塩基の存在下に、過酸化水素を添加する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】下式（III）

【化3】



〔式中、R<sup>4</sup>は無置換アルキル基、フェニルで置換されたアルキル基、無置換アルケニル基、無置換シクロアルキル基、アルキルで置換されたシクロアルキル基、無置換フェニル基又はアルキルで置換されたフェニル基を表し、Mはアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表す。Mがアルカリ金属原子であるときにnは1であ

り、Mがアルカリ土類金属原子であるときにnは2である。〕で示されるカルボン酸塩の存在下に過酸化水素を添加する請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】管の下端が水性媒体の液面下に位置する添加管を用いて、過酸化水素を添加する請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】添加管が、内管と外管からなる二重管である請求項6に記載の方法。

【請求項8】二重管における外管に不活性ガスを吹きこむ請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体有機化合物の製造方法に関し、詳しくは、原料有機化合物を含有する水性媒体に過酸化水素を添加することにより、固体有機化合物を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】原料有機化合物を含有する水性媒体に過酸化水素を添加することにより、固体有機化合物を製造する方法としては、炭素数1～6のアルキル基を持つ2, 4-ジ-アルキルフェノール又は2, 6-ジ-アルキルフェノールとペルオキシダーゼ酵素が存在する水性媒体に過酸化水素を添加して、3, 3', 5, 5'-テトラ-アルキルビフェニル-2, 2'-ジオール又は3, 3', 5, 5'-テトラ-アルキルビフェニル-4, 4'-ジオールを製造する酸化的カップリング反応方法等が公知である（特表平11-506903号公報を参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公知の方法では3, 3', 5, 5'-テトラ-アルキルビフェニル-2, 2'-ジオールや3, 3', 5, 5'-テトラ-アルキルビフェニル-4, 4'-ジオールの収率が低いという問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記酸化的カップリング反応により生成する3, 3', 5, 5'-テトラ-アルキルビフェニル-2, 2'-ジオール及び3, 3', 5, 5'-テトラ-アルキルビフェニル-4, 4'-ジオール等の固体有機化合物は、水性媒体に難溶性であり、且つ水性媒体液面に浮遊しやすいという知見を得た。本発明は、水性媒体に難溶性であり、且つ液面に浮遊しやすい固体有機化合物を高収率で製造する方法を提供することを目的とするものである。本発明者は、水性媒体に難溶性の固体有機化合物を高収率で製造する方法を提供すべく鋭意検討した結果、上記の原料有機化合物を含有する水性媒体に過酸化水素を添加することにより、前記原料有機化合物を酸化して、固体有機化合物を製造する方法において、水性媒体の液面よりも下に過酸化水素を添加すると、酸化反応による生成有機化合物

の収率が向上することを見出して、本発明を完成した。

【0005】即ち、本発明は、原料有機化合物を含有する水性媒体に過酸化水素を添加することにより、上記原料有機化合物を酸化して、固体有機化合物を製造する方法であって、水性媒体の液面よりも下に過酸化水素を添加することを特徴とする固体有機化合物の製造方法を提供することである。以下、本発明を詳細に説明する。

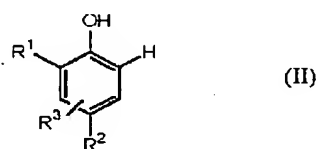
【0006】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法に適用される原料有機化合物としては、例えば、

【0007】下式(II)

【0008】

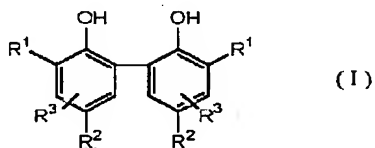
【化4】



【0009】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、無置換のアルキル基、フェニルで置換されたアルキル基、無置換のフェニル基、アルキルで置換されたフェニル基、無置換のシクロアルキル基又はアルキルで置換されたシクロアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は無置換のアルキル基、フェニルで置換されたアルキル基、無置換のフェニル基、アルキルで置換されたフェニル基、無置換のシクロアルキル基又はアルキルで置換されたシクロアルキル基を表す。R<sup>3</sup>は水素原子又は無置換のアルキル基を表す。上記のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるフェニルで置換されたアルキル基におけるフェニルは、更にアルキル基で置換されていてもよい。)で示されるフェノール類が挙げられる。又、上式(II)で示されるフェノール類から製造される固体有機化合物としては、下式(I)

【0010】

【化5】



【0011】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ前記の意味を表す。)で示されるビフェノール類等が挙げられる。上式(I)で示されるビフェノール類は、水性媒体に難溶性であり、水性媒体の液面に膜状に浮遊しやすい固体有機化合物である。

【0012】上式(I)及び(II)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で表される無置換のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、t-ペンチル基、イソオクチル基、t-オクチル基や2-エチルヘキシル基等のような炭素数1

～8のアルキル基が挙げられる。式(I)及び(II)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表される無置換のシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基やシクロオクチル基等のような炭素数5～8のシクロアルキル基が挙げられる。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるアルキルで置換されたシクロアルキル基としては、例えば1-メチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基や1-メチル-4-イソプロピルシクロヘキシル基等のような炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基が挙げられる。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるフェニルで置換されたアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、α-メチルベンジル基やα, α-ジメチルベンジル基等のような炭素数7～12の基等が挙げられる。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるフェニルで置換されたアルキル基におけるフェニルは、無置換のフェニルであってもよいし、上記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるアルキル基として例示した炭素数1～8のアルキル基で置換されたフェニルであってもよい。かかるアルキル基で置換されたフェニルとしては、例えばメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、t-ペンチルフェニル基、イソオクチルフェニル基、t-オクチルフェニル基や2-エチルヘキシルフェニル基等が挙げられる。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるアルキルで置換されたフェニル基におけるアルキルは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で表される無置換のアルキル基として例示した炭素数1～8のアルキル基が挙げられる。

【0013】フェノール類(II)としては、例えばp-クレゾール、p-エチルフェノール、p-プロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール、p-n-ブチルフェノール、p-s-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-t-アミルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-フェニルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 4-ジエチルフェノール、2-t-ブチル-4-メチルフェノール、4-t-ブチル-2-メチルフェノール、2-t-ブチル-4-エチルフェノール、2-t-ブチル-4-イソプロピルフェノール、2, 4-ジ-t-ブチルフェノール、2, 4-ジ-t-アミルフェノール、2, 4-ジ-t-オクチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メチルフェノール、2-シクロヘキシル-4-メチルフェノール、4-t-ブチル-2-フェニルフェノール、2, 4, 5-トリメチルフェノール、2-t-ブチル-3-エチル-4-メチルフェノールや2, 4-ジ-t-ブチル-5-メチルフェノール等が挙げられる。

【0014】上式(II)で示されるフェノール類の酸化のカップリング反応においては、水性媒体中に存在する塩基の共存下に、過酸化水素を添加することが好まし

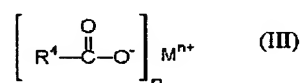
い。塩基の使用量は、好ましくは、フェノール類(II)の1モルに対して0.5~4モルの範囲である。塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムや炭酸マグネシウム等の炭酸塩、又は水酸化カルシウム、水酸化バリウムや水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物等が挙げられる。

【0015】本発明の製造方法は水性媒体の存在下に行なわれる。水性媒体としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール又はブタノール等の低級アルコール類；水と低級アルコール類の混合溶媒等が挙げられる。水性媒体の好ましい使用量は、フェノール類(II)の1重量部に対して0.5~10重量部の範囲である。

【0016】フェノール類(II)と過酸化水素の反応は、好ましくは、下式(III)

【0017】

【化6】



【0018】〔式中、R<sup>4</sup>は無置換アルキル基、フェニルで置換されたアルキル基、無置換アルケニル基、無置換シクロアルキル基、アルキルで置換されたシクロアルキル基、無置換フェニル基又はアルキルで置換されたフェニル基を表し、Mはアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表す。Mがアルカリ金属原子であるときにnは1であり、Mがアルカリ土類金属原子であるときにnは2である。〕で示されるカルボン酸塩の存在下に行われる。

【0019】上式(III)において、R<sup>4</sup>で表される無置換アルキル基としては、例えばn-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基やn-ヘプタデシル基等の炭素数6~17のアルキル基等が挙げられる。又、R<sup>4</sup>で表される無置換シクロアルキル基及びアルキルで置換されたシクロアルキル基としては、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>において例示したと同様の基等が挙げられる。更に、R<sup>4</sup>で表されるフェニルで置換されたアルキル基としては、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>において例示したと同様の基等が挙げられる。Mで表されるアルカリ金属原子としては、例えばナトリウム原子、カリウム原子、リチウム原子やセシウム原子等が、アルカリ土類金属原子としては、例えばカルシウム原子、マグネシウム原子やバリウム原子等が挙げられる。式(III)で示されるカルボン酸塩(III)としては、例えばn-デカン酸ナトリウム、n-デカン酸カリウム、n-デカン酸

リチウムやn-デカン酸セシウム等のn-デカン酸アルカリ金属塩、n-デカン酸カルシウム、n-デカン酸マグネシウムやn-デカン酸バリウム等のn-デカン酸アルカリ土類金属塩、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸リチウムやラウリン酸セシウム等のラウリン酸アルカリ金属塩、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシウムやラウリン酸バリウム等のラウリン酸アルカリ土類金属塩、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸リチウムやミリスチン酸セシウム等のミリスチン酸アルカリ金属塩、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸マグネシウムやミリスチン酸バリウム等のミリスチン酸アルカリ土類金属塩、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸リチウムやパルミチン酸セシウム等のパルミチン酸アルカリ金属塩、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウムやパルミチン酸バリウム等のパルミチン酸アルカリ土類金属塩、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウムやステアリン酸セシウム等のステアリン酸アルカリ金属塩、又はステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムやステアリン酸バリウム等のステアリン酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。カルボン酸塩(III)として

は、ラウリン酸アルカリ金属塩が好ましく、ラウリン酸ナトリウムが特に好ましい。カルボン酸塩(III)の使用量は、好ましくは、フェノール類(II)の1モルに対して0.001モル~0.1モルの範囲である。

【0020】過酸化水素としては、過酸化水素水溶液が好ましい。好ましい過酸化水素水溶液の濃度は0.5~65%の範囲である。好ましい過酸化水素の使用量は、フェノール類(II)の1モルに対して、0.5~1モルの範囲である。フェノール類(II)と過酸化水素の反応温度は、20~100℃の範囲が好ましい。

【0021】本発明の製造方法は、例えば、半球型底面円筒槽、皿型底面円筒槽、偏平底面円筒槽及び球型反応器等の球型反応器又は円筒反応槽等で行われる。又、これらの反応器又は反応槽で用いられる回転翼としては、例えば、アンカー翼や3枚後退翼等が挙げられる。本発明は、過酸化水素の分解を抑制し、生成する固体有機化合物の収率を向上させることを目的とするものであるが、特にアンカー翼を有する反応器又は反応槽を用いる酸化反応の場合に、過酸化水素の分解を効率良く抑制することができる。上記の反応器又は反応槽には、バッフルが取り付けられていてもよい。過酸化水素の添加は、例えば下端が水性媒体の液面下に位置する管を用いて行われる。過酸化水素の添加管としては、内管と外管からなる二重管が好ましい。過酸化水素の添加管として二重管を用いた場合には、内管の下端が外管の下端よりも上方に位置することが好ましく、二重管の外管を通して反応液中に不活性ガスを吹きこむことがより好ましい。添加管の材質は特に限定されるものではないが、例えばステ

ステンレス等の金属製のものが挙げられる。過酸化水素は、通常、プランジャーポンプやダイヤフラムポンプ等のポンプを用いて添加される。前記二重管の内管から過酸化水素を液面下に添加する方法においては、二重管の外管は内管への熱伝導を妨げる作用を有するので、高热から保護された内管から添加される過酸化水素の熱分解が効果的に抑制される。又、外管に反応に不活性なガスを吹込むことにより、内管から添加される過酸化水素の熱分解が更に効果的に抑制され、効率良く酸化反応させることが可能になる。上記不活性ガスとしては、例えば窒素やアルゴン等が挙げられる。不活性ガスの外管における好ましい線速度は、3～30 cm/sec の範囲である。本発明の製造方法により得た反応混合物中からの生成固体有機物の取出しは、例えば、フェノール類(II)を原料有機化合物として用いた場合等は、必要に応じて、亜硫酸ナトリウム等の還元剤により過剰の過酸化水素を分解後、水と混和しない疎水性有機溶媒で生成物を抽出し、水洗後、前記疎水性有機溶媒を濃縮する方法等により行われる。又、フェノール類(II)を塩基の共存下に酸化した場合の反応混合物中からの生成固体有機物の取出しは、例えば、必要に応じて、亜硫酸ナトリウム等の還元剤により過剰の過酸化水素を分解後、上記の塩基を酸で中和し、次いで、水と混和しない疎水性有機溶媒で生成した固体有機化合物を抽出し、疎水性有機溶媒溶液を水洗後、該疎水性有機溶媒を濃縮する方法等により行われる。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例等により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。例中における「部」及び「%」は、各々、重量部及び重量%である。

#### 【0023】実施例1

図1記載の二重管を取付けた攪拌槽を用いて、下記の反

応を行った。水322部を攪拌槽に仕込み、攪拌下に、内温85℃でラウリン酸3部を添加し、次いで28%苛性ソーダ209部を添加した。同温度で2、4-ジ-tert-ブチルフェノール299部を添加し、しばらく攪拌後、70部の35%過酸化水素を二重管の内管を通して内温80～90℃を保つようにアンカー翼が位置する液深さにゆくりと添加し、同温度で30分攪拌した。その後、更に9部の35%過酸化水素を添加し、添加終了後、同温度でしばらく攪拌した。内温65℃まで冷却後、10%亜硫酸ナトリウム37部を加えて、過剰の過酸化水素を分解した。分解後、98%硫酸71部を加え、次にキシレン725部を加えて反応生成物を溶解した。溶解後、攪拌を停止して水層を分離した。攪拌層内に残したキシレン層を水洗後、水層を分離した。得られたキシレン溶液を減圧下に120℃の内温で濃縮した。濃縮終了後、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチルビフェニル-2, 2'-ジオールを含む残分を収率78% (対2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール) で得た。

#### 【0024】比較例1

水面上に35%過酸化水素を添加する以外は実施例1と同様に操作した。キシレン溶液を濃縮後、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチルビフェニル-2, 2'-ジオールを含む残分を収率70% (対2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール) で得た。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、過酸化水素の分解が抑制されるので、固体有機化合物を高収率で得ることができる。

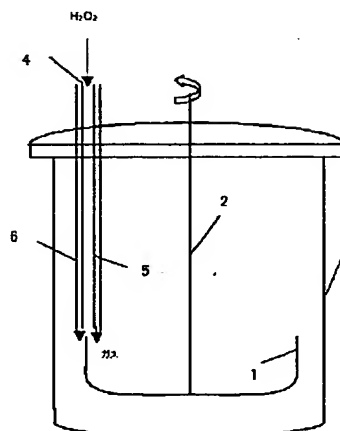
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いた反応槽の概略図

#### 【符号の説明】

1・・・アンカー翼、2・・・攪拌軸、3・・・反応槽、4・・・二重管、5・・・内管、6・・・外管

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 邦仁

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AC23 BB14 BB31  
BB61 BDS1 BE32 FC52 FE13  
4H039 CA41 CD10